

JG921 U.S. PRO
09/710490
11/10/00

#5
S-250)

대한민국 특허청
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

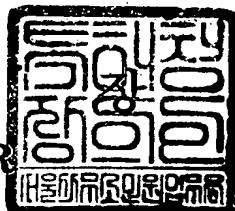
출원번호 : 특허출원 1999년 제 55895 호
Application Number

출원년월일 : 1999년 12월 08일
Date of Application

출원인 : 삼성에스디아이 주식회사
Applicant(s)

2000 년 05 월 29 일

특허청
COMMISSIONER



【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	1999. 12. 08
【발명의 명칭】	리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성을 및 그를 이용한 음극의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	NEGATIVE ACTIVE MATERIAL SLURRY COMPOSITION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING NEGATIVE ELECTRODE BY USING SAME
【출원인】	
【명칭】	삼성에스디아이 주식회사
【출원인코드】	1-1998-001805-8
【대리인】	
【성명】	김원호
【대리인코드】	9-1998-000023-8
【포괄위임등록번호】	1999-065833-7
【대리인】	
【성명】	이상현
【대리인코드】	9-1998-000453-2
【포괄위임등록번호】	1999-065837-6
【발명자】	
【성명의 국문표기】	심규운
【성명의 영문표기】	SHEEM, KYOU YOON
【주민등록번호】	690216-1674819
【우편번호】	330-210
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤상영
【성명의 영문표기】	YOON, SANG YOUNG
【주민등록번호】	640427-1912717



1019990055895

2000/5/3

【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김상진
【성명의 영문표기】	KIM,SANG JIN
【주민등록번호】	731029-1068515
【우편번호】	330-300
【주소】	충청남도 천안시 성성동 산 24번지
【국적】	KR
【권리자】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위 리인 호 (인) 대리인 이상현 (인)

【수수료】

【기본출원료】	15	면	29,000	원
【가산출원료】	0	면	0	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	0	항	0	원
【합계】	29,000	원		
【첨부서류】	1.	요약서·명세서(도면)	1통	

【요약서】**【요약】**

본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물에 관한 것으로서, 이 음극 활물질 슬러리 조성물은 음극 활물질, 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 반금 속으로 이루어진 군에서 선택되는 원소를 포함하는 화합물 및 유기 용매를 포함한다. 이 음극 활물질 슬러리 조성물은 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 반금속을 포함하는 화합물을 포함함에 따라 장수명을 갖는다.

【대표도】

도 1

【색인어】

리튬이차전지, 음극활물질 조성물, 사이클 수명

【명세서】**【발명의 명칭】**

리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물 및 그를 이용한 음극의 제조 방법

{NEGATIVE ACTIVE MATERIAL SLURRY COMPOSITION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND METHOD OF PREPARING NEGATIVE ELECTRODE BY USING SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예의 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물을 사용한 리튬 이차 전지의 수명 특성을 나타낸 그래프.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

- <2> [산업상 이용 분야]
 - <3> 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물 및 그를 이용한 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물에 관한 것이다.
 - <4> [종래 기술]
 - <5> 리튬 이차 전지의 음극 재료로 사용하는 탄소 재료는 결정도에 따라 크게 비정질 탄소와 결정질 흑연으로 분류할 수 있다. 그중 일반적으로 사용하고 있는 결정질 흑연은 다시 인조 흑연과 천연 흑연으로 분류할 수 있다. 인조 흑연으로는 대표적으로 메조 카본 마이크로비드(mesocarbon microbeads, MCMB), 메조카본섬유(mesocarbon fiber,

MCF) 등을 예로 들 수 있으며, 모두 리튬 이차 전지에 대표적으로 사용되는 음극 재료이다.

<6> 이중, 천연 흑연은 결정도가 매우 뛰어나 초기 방전 용량이 매우 뛰어나지만 높은 결정도에 의해 분쇄 공정 중 플레이크(flake) 현상을 지난 재료를 얻을 수 밖에 없다. 따라서 에지(edge)면에서 발생하는 비가역 용량의 증가와 더불어 극판 제조시 발생하는 압착 현상이 심해 인조 흑연계 활물질에 비해 활물질 입자 사이의 전해액 침투 경로(path)를 확보하기가 매우 어렵고 리튬 이온의 전달로가 길어지는 단점이 있다. 따라서 수명 특히, 고율에서의 수명 특성은 구형이나 섬유형 혹은 무정형을 갖는 인조 흑연에 비해 매우 불량하다.

<7> 일본 특허 공개 평 11-40150호에는 1000°C에서 소성한 보론계 산화물 음극을 사용하여 SnO 금속산화물 음극보다 수명 특성이 2배 가까이 향상된 방법이 기술되어 있다. 그러나 B₂O₃ 등의 보론계 산화물은 유리질로서 잘 부스러지므로 극판 제조가 매우 어려운 단점이 있다.

<8> 일본 특허 공개 평 9-161776에는 활물질 입자 직경의 1/20 내지 1/5의 Cu, Ni, Fe 등의 금속 분말을 첨가하여 활물질 입자간의 전도도를 높여 전지의 수명을 향상시킨 방법이 기술되어 있다. 또한, 일본 특허 공개 평 9-245798 호에는 2μm 이하의 금속 입자를 활물질에 첨가하여 활물질 입자간의 전도도를 높여 전지의 수명을 향상시킨 방법이 기술되어 있다. 그러나 실제 전지용 음극 활물질 슬러리 제조시 활물질 입자 직경의 1/20~1/5의 미세한 Cu, Ni, Fe의 도전재 또는 2μm 이하의 미세한 도전재는 가격이 매우 비싼 단점이 있다. 또한, 이러한 미세한 도전재가 장시간 슬러리 내에 존재할 경우 무거운 도전재와 가벼운 활물질이 서로 분리되고, 도전재가 침전되어 편재화될 수 있다.

<9> 일본 특허 공개 평 8-45499호, 8-69797 호를 비롯한 많은 특허에서는 무전해 도금을 이용해 산화 구리(Copper oxide), 실리케이트 등을 흑연 활물질 표면에 작은 섬(islands) 형태로 형성시키는 방법으로 활물질간의 전도도를 향상시키는 방법을 사용하고 있다. 그러나 무전해 도금 등의 방법을 사용할 경우 재료 비용이 높고 도금 처리 후 산화물 형태를 이루기 위해 다른 공정을 거쳐 생산 공정이 길어지는 단점이 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<10> 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물을 제공하는 것이다.

<11> 본 발명의 다른 목적은 상기 음극 활물질 슬러리 조성물을 이용한 리튬 이차 용 음극의 제조 방법 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<12> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 음극 활물질, 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 반금속으로 이루어진 군에서 선택되는 원소를 포함하는 화합물 및 유기 용매를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물을 제공한다.

<13> 본 발명은 또한, 음극 활물질과 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 반금속으로 이루어진 군에서 선택되는 원소를 포함하는 화합물을 혼합하는 단계; 상기 혼합물에 유기 용매를 첨가하여 음극 활물질 슬러리 조성물을 제조하는 단계; 상기 음극 활물질 슬러리 조성물을 전류 집전체에 도포하는 단계; 및 상기 음극 활물질 슬러리 조성물이 도포된 전류 집전체를 건조한 후 압연하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의

제조 방법을 제공한다.

- <14> 이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- <15> 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물은 탄소계의 음극 활물질을 포함하며, 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 반금속을 포함하는 화합물 및 유기 용매를 포함한다.
- <16> 상기 전이 금속으로는 Mn, Ni, Fe, Cr, Co, Cu 또는 Mo을 사용할 수 있으며, 상기 알칼리 금속으로는 Na 또는 K, 상기 알칼리 토금속으로는 Ca 또는 Mg, 상기 반금속으로는 B, Al, Ga, Si 또는 Sn의 반금속(semi-metal)을 사용할 수 있다. 이들의 화합물은 상기 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 반금속을 포함하기만 하면 어떠한 화합물도 사용할 수 있으며, 그 예로 산화물, 질화물, 황화물, 수산화물, 염화물 등일 수 있다. 바람직하게는 B_2O_3 , 니켈 하이드록사이드, 알루미늄 클로라이드, 알루미늄이소프로폭사이드, 틴 아세테이트, 틴 클로라이드 및 금속의 알콜 용액 형태인 칼슘 옥살레이트 모노하이드레이트(calcium oxalate monohydrate) 또는 테트라에틸렌 오르토 실리케이트(tetra ethylene ortho silicate)를 사용할 수 있다.
- <17> 본 발명의 음극 활물질 슬러리 조성물은 상기 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 반금속을 포함하는 화합물을 0.05~30 중량%의 양으로 포함한다. 상기 반금속 화합물의 0.05 중량% 미만인 경우에는 반금속 화합물을 첨가함에 따른 수명 향상 효과가 나타나지 않으며, 30 중량%를 초과하는 경우에는 반금속 화합물이 불순물로 작용하여 전지 반응에 역효과를 나타낼 수 있다.
- <18> 본 발명에서는 이와 같이, 전이 금속, 알칼리 금속, 알카리 토금속 또는 반금속을



그 상태로 사용하는 것이 아니라, 이들의 화합물 형태로 사용하므로, 슬러리 조성물에 화합물 형태로 존재한다. 즉, 활물질 표면에 금속 또는 반금속이 존재하는 것이 아니라 이들의 화합물이 존재한다. 또한, 이러한 화합물은 물 또는 유기 용매에 용해되는 특성이 있고, 값이 저렴하므로 경제적이다.

<19> 본 발명의 음극 활물질 슬러리 조성물에 사용된 음극 활물질로는 비정질 탄소 또는 결정질 탄소를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 결정질 탄소를 사용하는 것이 전압 평탄성이 우수하다. 상기 결정질 탄소로는 천연 흑연 또는 인조 흑연을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 초기 방전 용량이 매우 우수한 천연 흑연을 사용할 수 있다. 상기 천연 흑연과 인조 흑연의 형상은 플레이크(flake), 무정형, 판상, 구형 또는 섬유형 일 수 있다. 상기 비정질 탄소로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon)을 사용할 수 있다. 상기 소프트 카본은 석탄계 땏치, 석유계 땏치, 타르(tar), 저분자량의 중질유를 열처리하여 얻을 수 있으며, 상기 하드 카본은 페놀 수지, 나프탈렌 수지, 폴리비닐알콜 수지, 우레탄 수지, 폴리이미드 수지, 퓨란 수지, 셀룰로즈 수지, 에폭시 수지, 폴리스티렌 수지 등을 열처리하여 얻을 수 있다.

<20> 일반적으로 천연 흑연은 결정도가 매우 뛰어나 초기 방전 용량이 매우 우수하지만, 높은 결정도에 의해 분쇄 공정 중 플레이크 형상으로 얻어진다. 이러한 플레이크 형상의 천연 흑연은 에지(edge)면에서 발생하는 비가역 용량의 증가와 더불어 극판 제조시 발생하는 압착 현상이 심해 인조 흑연계 활물질에 비해 활물질 입자 사이의 전해액 침투 경로를 확보하기가 매우 어렵고 리튬 이온의 전달로가 길어지는 단점이 있다. 따라서 수명 특허 고율에서의 수명 특성은 구형이나 섬유형 혹은 무정형을 갖는 인조 흑연에 비해 불량하였다. 이로 인하여, 종래에는 리튬 이차 전지용 음극 활물질로 천연 흑연을

사용하기가 어려웠다. 그에 반하여, 본 발명에서는 음극 활물질 슬러리 조성물에 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 반금속을 포함하는 화합물을 첨가함에 따라 애지 면이 없어지고, 압착 현상이 심하게 발생하지 않음으로 이러한 문제점이 없이 천연 흑연을 사용할 수 있다.

<21> 본 발명에서 사용가능한 유기 용매로는 일반적으로 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물에서 사용되는 것은 어떠한 것도 사용가능하며, 그 대표적인 예로 N-메틸 폴리피롤리돈을 사용할 수 있다.

<22> 또한, 본 발명의 음극 활물질 슬러리 조성물은 음극 활물질 입자간의 결합력과 음극 활물질 슬러리 조성물이 도포되는 전류 집전체와의 결합력을 향상시키기 위하여 결합제(binder)를 더욱 포함할 수 있다. 이러한 결합제로는 일반적으로 음극 제조시 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 수용성 스티렌-부타디엔 러버를 사용할 수 있다. 본 발명의 음극 활물질 슬러리 조성물은 결합제를 5~10 중량%의 양으로 포함할 수 있다.

<23> 이러한 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물은 음극 활물질, 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 반금속의 화합물 및 유기 용매를 혼합하여 제조한다. 또한, 이 혼합물에 결합제를 더욱 첨가할 수 도 있다. 상기 결합제로는 폴리비닐피롤리돈 등이 사용될 수 있다. 상기 음극 활물질 슬러리 조성물을 집전체에 캐스팅(코팅)하여 음극을 제조한다. 상기 전류 집전체로는 일반적으로 사용되는 구리 포일(foil)이 사용될 수 있으나, 여기에 제한되는 것은 아니다. 이 음극을 건조한 후, 압연한다. 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물은 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 반금속의 화합물을 포함함에 따라 압연 후 활물질이 매우 심



하게 압착되는 문제점을 방지할 수 있다. 따라서, 종래 플레이크 형태의 천연 흑연이 너무 심하게 압연됨에 따라 전해액 침투 경로 확보가 어렵고, 리튬 이온의 전달로가 길어지는 문제점을 방지할 수 있다.

<24> 상술한 방법으로 제조된 음극과, 양극 및 비수용매 전해액을 이용하여 통상적인 방법으로 리튬 이차 전지를 제조한다. 상기 양극을 제조하는 방법은 리튬 이차 전지 분야에 널리 알려져 있으며, 그 대표적인 예로 양극 활물질과 폴리비닐리덴 플루오라이드 등 의 결합제 및 카본 블랙 등의 도전체를 포함하는 양극 활물질 슬러리 조성물을 Al 포일 등의 전류 집전체에 도포한 후, 건조하여 제조한다. 상기 양극 활물질로는 일반적으로 리튬 이차 전지에 사용되는 전이금속화합물을 모두 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{x}\text{Co}_{1-x}\text{M}_y\text{O}_2$ ($0.1 < x < 1.0$, $0 \leq y < 1.0$ 이며, M은 전이 금속), LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등의 전이금속 산화물을 사용할 수 있다.

<25> 상기 전해액으로는 일반적으로 리튬 이차 전지에서 사용되는 유기 용매와 이 유기 용매에 용해된 리튬염으로 구성된 전해액을 사용할 수 있다. 상기 유기 용매로는 에틸 렌 카보네이트, 메틸렌 카보네이트 등의 고리 카보네이트와 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 또는 메틸프로필 카보네이트 등의 선형 카보네이트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 전해액의 유기 용매에 용해되는 리튬염으로는, 양극 및 음극 사이에서 리튬 이온의 이동을 촉진할 수 있는 것은 모두 가능하며, 그 대표적인 예로 는 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiBF_6 또는 LiClO_4 를 사용할 수 있다.

<26> 이러한 전해액을 폴리머 필름에 함침시킨 후, 용매를 휘발시켜, 젤-타입의 폴리머 전해액으로 사용할 수 도 있고, 액체 전해액으로 사용할 수 도 있다. 고체 전해액으로



사용할 경우에는 별도의 세퍼레이터가 요구되지 않는다. 세퍼레이터로는 일반적으로 리튬 이차 전지에서 널리 사용되는 폴리머 필름인 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 재질의 다공성 폴리머 필름을 사용할 수 있다.

<27> 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<28> (실시예 1)

<29> 플레이크 형상의 천연 흑연 음극 활물질 85 중량%에 5 중량%의 B_2O_3 를 첨가하였다.

<30> 결합제로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 10 중량%를 N-메틸 피롤리돈에 용해한 후, 상기 혼합물과 혼합하여 음극 활물질 슬러리 조성물을 제조하였다.

<31> 상기 음극 활물질 슬러리 조성물을 Cu 포일 접전체에 캐스팅(코팅)하여 음극 극판을 제조하였다. 제조한 음극 극판을 120°C의 오븐에서 건조한 후 결합제를 포함한 극판의 밀도가 1.7g/cc 이상이 되도록 압연하였다.

<32> 제조된 음극 활물질 극판과 리튬 금속 포일을 대극으로 사용하고 전해액으로서 1M LiPF₆/에틸렌 카보네이트/디메틸 카보네이트를 사용하여 코인형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<33> (실시예 2)

<34> 천연 흑연 음극 활물질에 니켈 하이드록사이드 3 중량%를 첨가하고, 수용성 스티렌-부타디엔 러버 결합제 5 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<35> (실시예 3)



<36> 천연 흑연 음극 활물질에 B_2O_3 화합물을 3 중량%를 첨가하고 수용성 스티렌-부타디엔 러버 결합제 5 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<37> (실시예 4)

<38> 천연 흑연 음극 활물질에 칼슘 옥살레이트 모노하이드레이트 3 중량%를 첨가하고 수용성 스티렌-부타디엔 러버 결합제 5 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<39> (실시예 5)

<40> 천연 흑연 음극 활물질에 테트라에틸렌 오르토 실리케이트 3 중량%를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<41> (비교예 1)

<42> B_2O_3 화합물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<43> 상기 실시예 1~5와 비교예 1의 리튬 이차 전지의 50회 충방전 후, 수명 특성을 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에 나타낸 것과 같이, 플레이크 형태의 천연 흑연에 보론 화합물을 첨가한 실시예 1 내지 3의 음극 활물질 슬러리 조성물을 사용한 전지의 수명 특성이 보론 화합물을 첨가하지 않은 비교예 1에 비해 수명 특성이 향상되어 있다. 특히, 니켈 화합물이 첨가된 음극 활물질 슬러리 조성물을 이용한 전지의 수명 특성이 가장 우수하게 나타났다. 또한, 금속의 알콜 용액을 첨가한 실시예 4와 5의 활물질은 금속의 알콜 용액이 활물질 사이와 표면에 미세하고 균일한 분포를 유도하여 전지 수명 특성이 향상되었다.



1019990055895

2000/5/3

【발명의 효과】

<44> 상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물은 수명 향상 물질을 포함함에 따라 향상된 수명을 갖는다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

음극 활물질;

전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 반금속으로 이루어진 군에서 선택되는 원소를 포함하는 화합물; 및

유기 용매

를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Mn, Ni, Fe, Cr, Co, Cu 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 알칼리 금속은 Na 또는 K이며, 상기 알칼리 토금속은 Ca 또는 Mg이며, 상기 반금속은 B, Al, Ga, Si 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 전이 금속 화합물은 니켈 하이드록사이드, 상기 알칼리 토금속 화합물은 칼슘 옥살레이트 모노하이드레이트, 상기 반금속 화합물은 B_2O_3 또는 테트라에틸렌 오르토 실리케이트인 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물은 상기 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 반금속으로 이루어진 군에서 선택되는 원소를 포

함하는 화합물을 0.05 내지 30 중량% 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질 슬러리 조성물.

【청구항 5】

음극 활물질과 전이 금속, 알칼리 토금속, 알칼리 금속 및 반금속으로 이루어진 군에서 선택되는 원소를 포함하는 화합물을 혼합하는 단계;
상기 혼합물에 유기 용매를 첨가하여 음극 활물질 슬러리 조성물을 제조하는 단계; 및

상기 음극 활물질 슬러리 조성물을 전류 집전체에 도포하는 단계; 및

상기 음극 활물질 조성물이 도포된 전류 집전체를 건조한 후, 압연하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 상기 전이 금속은 Mn, Ni, Fe, Cr, Co, Cu 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 알칼리 금속은 Na 또는 K이며, 상기 알칼리 토금속은 Ca 또는 Mg이며, 상기 반금속은 B, Al, Ga, Si 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서, 상기 음극 활물질 슬러리 조성물은 상기 전이 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 및 반금속으로 이루어진 군에서 선택되는 원소를 포함하는 화합물을 0.05 내지 30 중량%의 양으로 포함하는 것인 제조 방법.

【도면】

【도 1】

